

diese Weise wurde bei 600° eine Ausbeute von über 6% an Pyrrolkörpern im Kondensat erzielt.

500°	550°	600°	650°	
4.5%	5.3%	6.1%	5.9%	Pyrrol.

4) Katalyse Butadien + Schwefelwasserstoff.

Als Katalysator diente feingestückelter Pyrit. Das Thiophen wurde nach sorgfältiger Fraktionierung des Kondensats in der Fraktion von 82—88° als Quecksilber-Thiophen-acetat bestimmt⁹⁾.

Ausbeuten an Thiophen bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur	500°	550°	600°
Thiophen	8%	22%	32%.

Hrn. Prof. Dr. F. A. Henglein danken wir auch an dieser Stelle für die fördernde Unterstützung der Arbeit.

82. Karl Meinel: Über eine Möglichkeit zum Nachweis konjugierter Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. Januar 1937.)

Eine Lösung von Alkylhalogenid in Methylalkohol reagiert nicht mit Silberrhodanid, z. B. setzt sich das α -Methoxy- β -brom-dihydro-anethol, das bei der Reaktion von methylalkohol. Bromlösung mit Anethol als Hauptprodukt entsteht, in Methanol bei Raumtemperatur mit Silberrhodanid nur in ganz geringem Maße um. Aber bei Zusatz geeigneter Katalysatoren kann doch eine teilweise Umsetzung des leicht abspaltbaren Halogens erzielt werden. Diese teilweise Reaktion von Silberrhodanid in Methylalkohol mit locker gebundenem Brom gewinnt dadurch an Interesse, daß sie zu einer qualitativen Probe auf konjugierte Doppelbindungen verwendet werden kann. Die Zahl der untersuchten Beispiele ist noch nicht groß. Da ich aber die Untersuchung zur Zeit nicht fortsetzen kann, möchte ich die bisherigen Ergebnisse veröffentlichen.

Die Produkte der Umsetzung von Verbindungen, die Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, mit methylalkohol. Brom-Lösung rufen in einer alkohol., eisenhaltigen Aufschlammung von Silberrhodanid eine stärkere oder schwächere Rotfärbung hervor. Die Intensität der auftretenden Rotfärbung ist von den Mengenverhältnissen der Reaktionsteilnehmer abhängig. In hohem Maße werden die Menge des freiwerdenden Rhodanwasserstoffes und die Geschwindigkeit der Umsetzung indes durch die Gruppen bestimmt, welche dem Halogen und der ursprünglichen Äthylenbindung im Molekül benachbart sind. Denn diese Gruppen bedingen die leichtere oder schwerere Austauschbarkeit des Halogens und damit sowohl die Intensität der Rotfärbung wie die Zeit, welche bis zum Auftreten der Färbung vergeht.

⁹⁾ Dimroth, B. **32**, 759 [1899]; B. **35**, 2035 [1902]; A. E. Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **108**, 204 [1924].

Ein Halogen, das bei der Absättigung der einen Doppelbindung eines konjugierten Systems zweier Äthylenbindungen gebunden wurde, ist nun viel leichter austauschbar als ein Bromatom, welches durch Absättigung einer nicht konjugierten Doppelbindung an Kohlenstoff addiert wurde. In Verbindungen, wie z. B. α -Methoxy- β -brom-dihydro-anethol, wird das Brom unter dem Einfluß von Silberrhodanid bereits in der Kälte sehr leicht teilweise ausgetauscht. Verbindungen, wie Dibrom-cyclohexan oder Brom-methoxy-cyclohexan, welche durch Absättigung von nicht konjugierten Äthylenbindungen entstehen, tauschen bei Raumtemperatur nur langsam und in ganz geringem Maße Halogen unter den gegebenen Bedingungen aus. Wenn daher Substanzen, an deren Aufbau zwei konjugierte aliphatische Kohlenstoff-Doppelbindungen oder eine mit dem Benzolkern konjugierte Äthylenbindung beteiligt sind, mit nur so viel alkohol. Bromlösung versetzt werden, als der Absättigung einer Doppelbindung entspricht¹⁾, so entsteht beim Zusammenbringen der Reaktionsprodukte mit einer eisenhaltigen alkohol. Aufschlammung von Silberrhodanid die rote Farbe des Ferrirhodanids. Wenn dagegen die Reaktionsprodukte einer Substanz, die keine konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindungen enthält, mit der alkohol. Aufschlammung von Silberrhodanid zusammengebracht werden, so entsteht keine oder nur eine geringe Rotfärbung, die sich auch bei mehrtägigem Aufbewahren des Ansatzes nicht zu den Farbtönen vertieft, welche durch die Reaktionsprodukte konjugierter Systeme hervorgerufen werden. Das Verhalten der Verbindungen, welche durch Reaktion von Äthylenbindungen mit alkohol. Bromlösung entstehen, gegen eine Aufschlammung von Silberrhodanid in Alkohol kann also zu einer einfach auszuführenden Probe auf konjugierte Äthylenbindungen benutzt werden.

Beachtung verdient auch die Zeit, nach welcher die erste schwache Rotfärbung erscheint, und die Zeit, nach der die Rotfärbung ihre größte Intensität erreicht hat. Auf diese Art unterscheiden sich z. B. Substanzen, deren Äthylenbindungen mit dem Benzolkern konjugiert sind, von Substanzen, die zwei konjugierte Äthylenbindungen besitzen. Die Umsetzungsprodukte von Styrol rufen die Rotfärbung in der Aufschlammung von Silberrhodanid erst nach einiger Zeit hervor, die Umsetzungsprodukte von Zimtalkohol und von Zimtaldehyd zeigen zwar nach dem Mischen ihrer ätherischen Lösungen mit einer Aufschlammung von Silberrhodanid in Alkohol sogleich eine Rotfärbung; die tiefste Färbung wird aber bei der Ausführung der Probe mit den drei zuletzt genannten Verbindungen erst nach einigen Tagen erreicht. Die Umsetzungsprodukte von alkohol. Bromlösung mit Substanzen, die zwei konjugierte Äthylenbindungen besitzen, z. B. Dihydro-benzol oder Dimethylbutadien, rufen dagegen augenblicklich eine tiefe Rotfärbung der alkohol. Aufschlammung von Silberrhodanid hervor. Substituenten im Benzolkern können bewirken, daß die Färbung sogleich sehr stark auftritt, wie bei Isosafrol, oder sofort ihren höchsten Grad erreicht, wie bei Anethol.

Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Sie wurden mit einer silberbromidfreien Aufschlammung von Silberrhodanid in Methylalkohol (Aufschlammung 1 im Versuchsteil) und mit den ätherischen Lösungen der Reaktionsprodukte erzielt, welche bei der Umsetzung der in der Tabelle genannten Verbindungen mit alkoholischer

¹⁾ Die völlige Absättigung eines konjugierten Systems zweier Äthylenbindungen ist mit alkohol. Bromlösung meist nicht zu erreichen und auch gar nicht erwünscht.

Bromlösung erhalten wurden. Die Intensität der Rotfärbung wird auf folgende Art bezeichnet: Grad 1: rosa; Grad 2: hellrot; Grad 3: dunkelrot, aber noch gut durchsichtig; Grad 4: tiefrot bis zur Undurchsichtigkeit.

Tabelle 1.

I) Ergebnisse an nicht konjugierten Äthylenbindungen.

Färbung nach	Cyclohexen	Hexylen	Allylbenzol	Safrol	Caprylen	Allylalkohol	Diallyl
15 Min.	0	0	0	0	0	0	0
3 Tagen	2	2	0	0	0	0	0

II) Ergebnisse an konjugierten Äthylenbindungen.

1) Konjugation einer Äthylenbindung mit dem Benzolkern.

Färbung:	Styrol	Stilben	Triphenyläthylen	Propenylbenzol	Iso-safrol	Ane-thol	Zimt-alkohol	Zimt-aldehyd	Zimt-äthyl-ester	Zimt-säure
sofort	0	0	2	0	3	4	1	2	0	4
nach 15 Min	1	2	3	2	3	4	2	3	0 ²⁾	4
nach 3 Tagen	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4

2) Konjugation zweier Äthylenbindungen.

Färbung:	Dimethylbutadien	1,3-Dihydrobenzol	Cyclopentadien	Phellandren	Cinnamenvinylmethylketon
sofort	4	4	4	4	4
nach 3 Tagen	braun	gelb	4	braun	braun

Als Beispiel für die Konjugation einer Äthylenbindung mit einer Carbonylgruppe wurde das Verhalten des Crotonaldehyds untersucht. Die ätherische Lösung der Produkte, die bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Alkohol Bromlösung entstehen, zeigt am gleichen Tage, an dem sie bereitet worden ist, nur eine Färbung, welche Grad 2 entspricht. Diese Färbung vertieft sich auch im Verlaufe von 3 Tagen nicht wesentlich. Bewahrt man dagegen die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte zunächst mindestens einen Tag auf und schüttelt man sie dann mit der Aufschlammung von Silberrhodanid, so kann man sofort eine Rotfärbung von der Stärke des Grades 3 beobachten, die sich im Verlaufe von 3 Tagen nahezu auf Grad 4 vertieft. Eine Erklärung für dieses Altern der ätherischen Lösung, welches bei den ätherischen Lösungen der Reaktionsprodukte anderer Verbindungen nicht beobachtet wurde, kann zur Zeit nicht gegeben werden, da diese Erscheinung nicht weiter untersucht wurde.

Brombenzol zeigt auch nach längerer Zeit keine Spur einer Reaktion.

Die geschilderte Umsetzung des Silberrhodanids stellt die Erklärung für das „Nachdunkeln“ bei der Bestimmung der Brombindungs-Zahl³⁾ konjugierter Systeme dar. Die nachgedunkelte Lösung kann durch erneute Zugabe von Silbernitrat wieder entfärbt werden, um sich dann erneut wieder zu röten, weil der entstandene Rhodanwasserstoff durch Silbernitrat immer wieder in Silberrhodanid zurückverwandelt wird. Die Erscheinung des Nachdunkelns

²⁾ Die Färbung beginnt nach etwa 1 Stde. und hat nach einem Tage bereits Grad 3 erreicht.

³⁾ vergl. A. 510, 152 [1934].

erreicht ihr völliges Ende nach der vollständigen Umsetzung des austauschbaren Broms.

Silberbromid wirkt auf den Austausch des an Kohlenstoff gebundenen Broms katalysierend. Bei der geschilderten Anwendungsform der Reaktion als qualitative Probe auf konjugierte Doppelbindungen macht sich die Gegenwart größerer Mengen von Silberbromid derart bemerkbar, daß die Rotfärbung auch in Fällen entsteht, in welchen sie ohne diesen Zusatz nicht auftritt, z. B. bei Allylalkohol. Das Silberbromid läßt also nicht nur im Falle des Brom-methoxy-dihydro-anethols, sondern auch bei vielen anderen Verbindungen eine größere Umsetzung früher eintreten. Tab. 2 zeigt die analogen Ergebnisse zu Tab. 1 bei Anwendung einer silberbromidhaltigen Aufschlammung von Silberrhodanid in Methylalkohol (Aufschlammung 2 im Versuchsteil).

Tabelle 2.

I) Ergebnisse an nicht konjugierten Äthylenbindungen.

Färbung nach	Cyclohexen	Hexylen	Allylbenzol	Safrol	Caprylen	Allylalkohol	Diallyl
15 Min.	1	1	0	0	0	2	0
3 Tagen	3	3	1	0	2	2	2

II) Ergebnisse an konjugierten Äthylenbindungen.

1) Konjugation einer Äthylenbindung mit dem Benzolkern.

Färbung:	Styrol	Stilben	Triphenyläthylen	Propenylbenzol	Iso-safrol	Anethol	Zimt-alkohol	Zimt-aldehyd	Zimt-säure äthylester	Zimt-säure
sofort	0	1	2	1	3	4	2	3	0	4
nach 15 Min	2	2	3	2	3	4	3	3	1	4
nach 3 Tagen	4	4	4	4	gelb	gelb	4	4	4	4

2) Die Ergebnisse an Verbindungen mit zwei konjugierten Äthylenbindungen waren gleich den in Tab. 1 wiedergegebenen.

Der Unterschied zwischen konjugierten und nicht konjugierten Äthylenbindungen ist also mit einer silberbromidfreien Aufschlammung von Silberrhodanid besser zu beobachten.

Die beschriebene Wirkung des Silberbromids kann nur katalytischer Art sein. Eine Abhängigkeit dieser Katalyse von der Art der Bereitung des Silberbromids konnte bis jetzt nicht beobachtet werden.

Die Probe mit Silberrhodanid spricht auch auf die Standölbildung des Leinöls an. Beim Erhitzen des Leinöls findet eine Verschiebung der isolierten Doppelbindungen der Linol- und der Linolensäure zu konjugierten Systemen statt. Diese Umlagerung wurde von mehreren Autoren für sehr wahrscheinlich gehalten⁴⁾ und konnte auch mit der Methode der Brombindungs-Zahlen bewiesen werden⁵⁾. Im folgenden werden in derselben Art wie in Tab. 1 und 2 die Färbungen beschrieben, welche mit Leinöl, Holzöl und Leinölstandöl erhalten werden konnten. Da das angewandte Standöl nur in Tetrachlorkohlenstoff genügend rasch mit alkohol. Bromlösung umgesetzt werden

⁴⁾ J. Scheiber, Farbe u. Lack, **1929**, 585; C. P. A. Kappelmeier, Farben-Ztg. **38**, 1018, 1077 [1933]; G. Wolff u. L. Walbaum, Fettchem. Umschau **40**, 113 [1933].

⁵⁾ K. Meinel, Fette u. Seifen, im Druck.

konnte, wurde es in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in dieser Form zur Reaktion gebracht. Daher wurde auch bei Leinöl der entsprechende Versuch durchgeführt, dessen Ergebnis sich in der zweiten Reihe findet. In Klammern ist die Bezeichnung der Farbe beigefügt, die mit der silberbromidhaltigen Aufschlammung von Silberrhodanid erhalten wurde.

Tabelle 3.

Färbung:	Leinöl mit CCl ₄		Holzöl	Leinölstandöl mit CCl ₄
sofort.....	0	0	4	2
	(1)	(1)	(4)	(3)
nach 15 Min.....	2	1	4	2
	(2)	(2)	(4)	(4)
nach 3 Tagen.....	2	2	4	4
	(3)	(3)	(4)	(4)

Der Versuch an Leinölstandöl zeigt also sehr deutlich die entstandenen konjugierten Systeme an. Das angewendete Standöl war ein technisches, das mit der Brombindungs-Zahl 72 noch keine sehr starke Abnahme dieser Kennzahl aufwies. Ein Linolensäurepräparat ergab eine erheblich stärkere Färbung als Leinöl. Wahrscheinlich ist die Ursache dieser stärkeren Reaktion ein Gehalt an Säuren mit konjugiertem System in dem Linolensäurepräparat, welches über das Hexabromid dargestellt wurde. Die Entbromung des Hexabromids kann aber zu einer Beimengung an Säuren mit konjugierten Systemen führen.

Eine weitere Untersuchung müßte zeigen, ob mit der geschilderten Reaktion des Silberrhodanids die Bildung konjugierter Systeme bei der Standölbildung auf colorimetrischem Wege quantitativ verfolgt werden kann, und ob sich die Methode etwa zur Betriebskontrolle der Standölbildung eignet.

Welche Produkte sich aus einer Substanz mit locker gebundenem Brom durch die Umsetzung mit einer alkohol. Aufschlammung von Silberrhodanid bilden, erscheint nicht völlig geklärt. Ein eindeutiger Beweis konnte deshalb nicht geführt werden, weil es nicht gelang, die Umsetzung unter denselben Bedingungen, wie sie bei der geschilderten Reaktion angewandt wurden, auch nur annähernd quantitativ zu führen. Mit Brom-methoxy-dihydro-anethol wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Das Gemisch aus den Produkten der Reaktion dieser Verbindung mit Silberrhodanid in eisenhaltigem Methylalkohol und unverändertem Brom-methoxy-dihydro-anethol war stickstoff- und schwefelfrei. Rhodanwasserstoff-ester kann daher nicht gebildet worden sein. Ferner ließen sich kein α -Methoxy-anethol und kein Anethol nachweisen. Der Ersatz des Broms durch die Methoxygruppe muß als möglicher und vielleicht wahrscheinlicher Reaktionsverlauf bezeichnet werden, der jedoch nicht als erwiesen gelten kann.

Beschreibung der Versuche.

$\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{100}$ Mol der ungesättigten Verbindung wird in 5 ccm Methylalkohol gelöst oder aufgeschlämmt und in einer Menge, die der Absättigung einer Äthylenbindung entspricht, mit methylalkohol. 5-proz. Bromlösung versetzt. Der Bromlösung waren 5% Calciumbromid zugesetzt. Ein größerer Überschuß an Substanz kann zuweilen für die Reaktion mit Silberrhodanid hinderlich sein, wie das z. B. bei Styrol beobachtet wurde. Die Reaktionslösung wird nach der Umsetzung mit 50 ccm Wasser versetzt und mit 30 ccm peroxydfreiem Äther einmal ausgeäthert. Der gewöhnliche

Äther des Handels ist ungereinigt nicht brauchbar. Die ätherische Lösung wird sorgfältig von der wäßrigen getrennt und filtriert. Proben der ätherischen Lösung (jeweils einige ccm) werden dann mit gleichen Raumteilen der nachfolgend beschriebenen Aufschlammungen versetzt und durchgeschüttelt. Tritt nicht sofort Dunkelrotfärbung (konjugiertes System zweier Äthylenbindungen) ein, so wird das Durchschütteln von Zeit zu Zeit wiederholt.

Aufschlammung 1: 20 ccm methylalkohol. n_{10} -Ammoniumrhodanid werden mit 2—3 ccm konz. Salpetersäure und mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniumalaun in Wasser versetzt. Zu dieser Lösung wird n_{10} -methylalkohol. Silbernitrat gerade bis zur Entfärbung zugegeben. Ein Überschuß von Silbernitrat ist sorgfältig zu vermeiden (Ergebnisse mit dieser Aufschlammung s. Tab. 1).

Aufschlammung 2: Zu 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Calciumbromid in Methylalkohol werden 20 ccm n_{10} -methylalkohol. Ammoniumrhodanid, 2—3 ccm konz. Salpetersäure und 4 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniumalaun in Wasser zugegeben. Die Lösung wird mit n_{10} -methylalkohol. Silbernitrat gerade bis zur Entfärbung versetzt. Ein noch so geringer Überschuß von Silbernitrat muß peinlich vermieden werden (Ergebnisse mit dieser Aufschlammung s. Tab. 2).

Zur Bereitung von Aufschlammung 1 und 2 darf nur analysenreines Ammoniumrhodanid verwendet werden, da bereits geringe Mengen von Verunreinigungen (z. B. von Cyanid) die Ausführung der Reaktion stören können. Die Aufschlammungen 1 und 2, bei denen die alkoholische Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist, sind unbegrenzt haltbar.

Wenn das Reaktionsprodukt von alkohol. Bromlösung mit der ungesättigten Verbindung in Methylalkohol schwer löslich ist, so wird es abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und mit Aufschlammung 1 und 2 zusammengebracht.

83. H. S. Jois und B. L. Manjunath: Über einige Derivate des Psoralens.

[Aus d. Department of Chemistry, Central College Bangalore, Indien.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

Auf Grund der Arbeiten von K. Okahara sowie von E. Späth, K. Okahara und F. Kuffner¹⁾ über die Konstitution des Ficusins aus den Blättern von *Ficus Carica* ist diese Verbindung mit Psoralen²⁾ identisch, dessen chemischer Bau kürzlich aufgeklärt worden ist³⁾. Vorliegende Abhandlung bringt die Ergebnisse unserer Versuche über einige Derivate des Psoralens.

Psoralen (I) gibt bei der Nitrierung ein Mononitro-Derivat. In alkalischer Lösung reduziert, liefert es eine Dihydro-phenolsäure (II), die zum Dihydro-psoralen (III) lactonisiert werden kann. Die Säure II gibt beim Oxydieren mit rauchender Salpetersäure Bernsteinsäure.

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 389 [1936]; B. **70**, 73 [1937].

²⁾ H. S. Jois, B. L. Manjunath u. S. Venkata Rao, Journ. Indian. chem. Soc. **10**, 41 [1933].

³⁾ E. Späth, B. L. Manjunath, M. Pailer u. H. S. Jois, B. **69**, 1087 [1936].